

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年6月12日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/048416 A1

(51) 国際特許分類: C23C 22/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12682

(22) 国際出願日: 2002年12月3日 (03.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-370382 2001年12月4日 (04.12.2001) JP
特願2001-370498 2001年12月4日 (04.12.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]: 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

(SHOJI, Hiromasa) [JP/JP]: 〒293-8511 千葉県富津市新富2-0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 杉浦 勉 (SUGIURA, Tsutomu) [JP/JP]: 〒293-8511 千葉県富津市新富2-0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.): 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

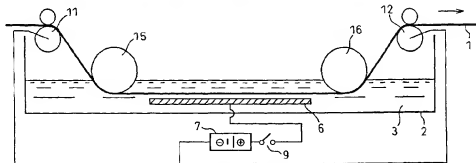
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 莊司 浩雅

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL MATERIAL COATED WITH METAL OXIDE AND/OR METAL HYDROXIDE COATING FILM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料とその製造方法



(57) Abstract: A method for producing a metal material coated with a metal oxide and/or metal hydroxide coating film, characterized in that it comprises immersing a metal material or electrolyzing an electroconductive material, in an aqueous treating solution which contains a metal ion and a fluorine ion in a molar amount four times that of the metal ion and/or a metal and a complex ion containing fluorine in a molar amount four times that of the metal and has a pH of 2 to 7, to thereby form a metal oxide and/or a metal hydroxide coating film containing the above metal ion on the surface of said metal material; and a metal material coated with a metal oxide and/or a metal hydroxide, characterized in that it has a coating film of a metal oxide and/or a metal hydroxide prepared by the above method. The above method allows the formation of oxide coating films and/or hydroxide coating films having various structure or exhibiting various functions on a metal material, by the use of an aqueous solution.

[続葉有]

WO 03/048416 A1



(57) 要約:

本発明の目的は、金属材料上への種々機能、様々な構造の種々酸化物被膜及び/又は水酸化物被膜の水溶液からの製造方法と、その被膜を有する金属材料を提供することにある。

金属イオンと該金属イオンに対してモル比で4倍以上のフッ素イオンを含む、及び/又は、金属と該金属に対してモル比で4倍以上のフッ素を含有する鉛イオンを含む、pH2～7の処理水溶液中に、金属材料を浸漬することで、あるいは導電性材料を電解することで、該金属材料表面に前記金属イオンを含む金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法と、本方法で作製された金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を有することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料である。

明 細 書

金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料とその製造方法

発明の技術分野

本発明は、金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料とその製造方法に関する。

背景技術

種々酸化物被膜の製造方法としては、スパッタリング法やCVD法等の気相法とゾルゲル法等の液相法があるが、以下のような制約を有していた。

気相法は、気相において基材上に成膜を行うものであり、真空系を得るための高価な設備が必要である。さらに、成膜をするにあたって、あらかじめ基材を加熱するため、その手段も必要となる。また、凹凸や曲面を有する基材に成膜することは困難である。

一方、液相法であるゾルゲル法は、塗布後焼成が必要であり、そのため、クラックの発生や基材からの金属の拡散の影響を受ける。また、揮発分があるため、緻密な被膜の形成は困難である。

液相法の一つであるフルオロ鉛イオン等のフッ素化合物水溶液を用いる液相析出法においては、上記のような真空を得るための高価な設備は必要とせず、基材を高温度に加熱しなくても成膜でき、さらには異形の基材にも薄膜を形成することができる。しかしながら、これらの溶液は腐食性があるため、主に、ガラスや高分子材料、セラミックス等の非金属材料を基材として行われてきた。

これに対して、特開昭64-8296号公報では、金属、合金、半導体基材、等の少なくとも表面の一部に導電性を有する基材表面に、二酸

化珪素被膜を製造する方法が提案されている。しかし、基材への影響については、本文中に「該処理液にホウ酸、アルミニウムなどを加えてエッチングされないようにしておくことも可能である」とあるのみで、これでは不十分である。また、新田誠司ら、材料、Vol. 43, No. 494, pp. 1437-1443 (1994)では、アルミニウムと基材であるステンレス鋼と接触させて、溶液に浸漬し析出させているが、この液pHでは、基材表面での水素ガス発生反応が激しく、健全な被膜の形成は困難である。

本発明の第1の側面では、上記事情に着目し、種々表面形状を有する金属材料に、熱処理することなく、もしくは低温熱処理のみで、従来ではなしえなかった酸化物被膜及び/又は水酸化物を迅速に成膜すること、及び、金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料を提供することを目的とする。

また、液相法の一つであるフルオロ錯イオン等のフッ素化合物水溶液を用いる液相析出法においては、特許第2828359号等の実施例に記されているように、成膜には数十時間の長時間を有し、成膜速度が低いことが問題であった。

そこで、本発明の第2の側面では、上記事情に着目し、熱処理することなく、もしくは低温熱処理のみで、従来ではなしえなかった酸化物及び/又は水酸化物被膜を導電性材料上に迅速に成膜すること、及び、金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ね、以下のことを見出した。

本発明の第1の側面の処理液中では、フッ素イオン、水素イオン

の消費、還元により、金属イオンが酸化物及び/又は水酸化物になる反応が進むと考えられる。例えば、金属材料を浸漬した場合、その表面上で局部セルが形成され、金属溶出反応と水素発生反応が起こる。溶出した金属イオンによるフッ素イオンの消費と、水素イオンの還元が起こるので、酸化物及び/又は水酸化物が金属材料表面上に析出する。金属溶出反応と水素還元反応の少なくとも一方は、成膜反応を進める上で必要であるが、金属溶出反応が進みすぎると基材の劣化を引き起こし、同様に、水素発生反応が進みすぎると健全な被膜が形成されない、あるいは析出反応の阻害を引き起こす。このため、これらの反応をある程度抑制し、かつ析出反応が進行する条件を見出す必要がある。例えば、処理液pHが低すぎると、基材を浸漬した場合、金属溶出反応と水素還元反応が激しく起こり、析出物が得られず、かつ基材が腐食していた。

以上のように、成膜性を考慮して水素発生反応、金属イオン溶出反応と析出反応を制御すること、すなわち、浴pHを適切な範囲に設定することが重要であることを明らかにした。さらに、基材とそれよりも標準電極電位が低い金属材料を短絡させることで、基材上では水素発生反応、標準電極電位が低い金属材料上では金属溶出反応が起こり、基材金属材料の腐食を抑制することができる。しかしながら、この場合も基材上での水素還元反応による成膜の阻害が起こるため、浴pHを適切な範囲に設定することが重要であることを明らかにした。また、低標準電極電位材を短絡して基材を浸漬させた場合は、単に浸漬させた場合に比して、成膜速度が大きいことを見出した。これは、後者が金属溶出反応から析出反応に移行することで、溶出イオン量が成膜により低減するのに対し、短絡させた場合は、金属溶出反応と析出反応の反応場が独立しているため、金属イオンの溶出が随時進行するためと考えられる。

すなわち、本発明の第1の側面は、

- (1) 金属イオンと該金属イオンに対してモル比で4倍以上のフッ素イオンを含む、及び/又は、金属と該金属に対してモル比で4倍以上のフッ素を含有する錯イオンを含む、pH2～7の処理水溶液中に、金属材料を浸漬することで、該金属材料表面に前記金属イオンを含む金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (2) 含有する金属イオンが異なる処理水溶液を複数用いて、複数層の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被膜の被膜を形成する前記(1)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (3) 前記処理水溶液が金属イオンを複数含有する前記(1)又は(2)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (4) 前記複数金属イオンの濃度が異なる処理水溶液を複数用いて、濃度傾斜型被膜を形成する前記(1)～(3)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (5) 前記処理水溶液が、さらにフッ素とは錯体を形成しない及び/又は形成しないように修飾した金属イオンを含有する前記(1)～(4)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (6) 前記処理水溶液が、フルオロ金属錯化合物を含む水溶液である前記(1)～(5)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、
- (7) 前記処理水溶液のpHが3～4である前記(1)～(6)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法、

(8) 前記金属材料を、該金属材料より標準電極電位が低い金属材料と短絡して前記処理水溶液に浸漬する前記(1)～(7)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

(9) 金属材料表面に、前記(1)～(8)に記載の方法で得られる金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を有することを特徴とする被覆金属材料。

(10) 前記金属材料が板厚10 μ m以上のステンレス鋼板である前記(9)に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料。

(11) 前記金属材料が鋼板またはめっき鋼板である前記(9)に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料。

(12) 前記めっき鋼板が亜鉛及び/またはアルミニウムを主とするめっき層を有するめっき鋼板である前記(11)に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料、にある。

また、本発明の第2の側面の処理液中では、フッ素イオンの消費と水素イオンの還元少なくとも一方の反応により、金属イオンが酸化物及び/又は水酸化物になる反応が進み、金属材料表面上に析出すると考えられる。

不溶性材料と、析出させたい基材を、それぞれアノードイック反応、カソードイック反応に制御すれば、基材上で水素イオンの還元反応が起こり、上記反応の進行と界面pH上昇により、金属酸化物及び/又は金属水酸化物の析出が起きる。水素発生反応と界面pH上昇を、成膜を阻害しない範囲で制御することができれば、析出速度を大きくすることができると考えた。フッ素イオンの消費に関しては、より安定なフッ化物を形成するためのホウ素イオンやアルミニウムイオンを処理液中に添加しておいてもよい。その結果、電位を水素ガス発生による析出反応阻害を引き起こさない程度に制御することで、均一な被膜を短時間で形成できることを確認した。さらに、

処理液pHが低すぎると、水素還元反応が激しく起こりやすいため、浴pHを適切な範囲に設定することで、電位制御を容易にすることができることを明らかにした。すなわち、水素発生反応を制御することで、析出速度を飛躍的に大きくすることができた。

こうして、本発明の第2の側面は、

(13) 金属イオンと該金属イオンに対してモル比で4倍以上のフッ素イオンを含む、及び/又は、金属と該金属に対してモル比で4倍以上のフッ素を含有する錯イオンを含む、pH2～7の処理水溶液中で、導電性材料を電解することで、該導電性材料表面に前記金属イオンを含む金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成することとを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(14) 含有する金属イオンが異なる処理水溶液を複数用いて、複数層の金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成する前記(13)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(15) 前記処理水溶液が金属イオンを複数含有する前記(13)又は(14)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(16) 前記複数金属イオンの濃度が異なる処理水溶液を複数用いて、濃度傾斜型被膜を形成する前記(13)～(15)記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(17) 前記処理水溶液が、さらにフッ素とは錯体を形成しない及び/又は形成しないように修飾した金属イオンを含有する前記(13)～(16)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(18) 前記処理水溶液が、フルオロ金属錯化合物を含む水溶液であ

る前記(13)～(17)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

(19) 前記処理水溶液のpHが3～4である前記(13)～(18)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法、

(20) 前記導電性材料を電解する方法が、前記導電性材料の導電面と相対向して配設された電極の間に、電解液を充填し、コンダクターロールを導電性材料の導電面に接触させ、前記コンダクターロール側を(－)極、前記電極側を(＋)極として電圧印加する前記(13)～(19)に記載の導電性材料に連続して金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆導電性材料を製造する方法。

(21) 前記導電性材料を電解する方法が、前記導電性材料の導電面と相対向して前記導電性材料の進行方向に、電極を二系統配設し、前記導電性材料と前記電極群の間に電解液を充填し、前記一方の系統の電極側を(－)極、他方の系統の電極側を(＋)極として電圧印加する前記(13)～(19)に記載の導電性材料に連続して金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆導電性材料を製造する方法。

(22) 導電性材料表面に、前記(13)～(21)に記載の方法で作製された金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を有することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料。

(23) 前記導電性材料の電気伝導度が0.1S/cm以上である前記(22)に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料。

(24) 前記金属材料が板厚10 μ m以上のステンレス鋼板である前記(22)に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆導電性材料。

(25) 前記金属材料が鋼板またはめっき鋼板である前記(22)に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆導電性材料。

(26) 前記金属材料が亜鉛及び/またはアルミニウムを主とするめ

つき層を有するめっき鋼板である前記(25)に記載の金属酸化物及び／または金属水酸化物被覆導電性材料にある。

図面の簡単な説明

図1は直接電解／片面被覆の設備の構成図である。

図2は直接電解／両面被覆の設備の構成図である。

図3は間接電解／片面被覆の設備の構成図である。

図4は間接電解／両面被覆の設備の構成図である。

発明の好ましい実施の形態

以下に、本発明の内容について具体的に説明する。

始めに本発明の第1の側面について説明する。

金属イオンとそれに対して4倍以上のモル比のフッ素イオンが共存する水溶液、及び／又は、金属とそれに対して4倍以上のモル比のフッ素を含んでなる錯イオンを含む水溶液中では、フッ素イオンが関与した金属イオンと酸化物及び／又は水酸化物との平衡反応である。フッ素イオン、水素イオンの消費、還元により、金属イオンが酸化物及び／又は水酸化物になる反応が進むと考え、処理液pHに着目し、検討した。その結果、処理液pHは2～7が好ましいことを見出した。より好ましくはpH=3～4である。処理液pHが2未満では金属イオン溶出反応と水素還元反応が激しく生じるため、基材が腐食したり、水素発生による成膜の阻害が起こり、健全な成膜ができない。一方、7より大きい場合は液が不安定であるし、また、凝集したものが析出する場合があります、密着力が不十分であった。また、基材とそれよりも標準電極電位が低い金属材料を短絡させることで、基材上では水素発生反応、標準電極電位が低い金属材料上では金属溶出反応が起こり、基材金属材料の腐食を抑制することができるが

、この場合も上記pH範囲が最適であることを見出した。さらに、基材と短絡金属の組み合わせや温度等の条件にもよるが、単に浸漬した場合に比して、成膜速度をおおよそ5倍以上にすることが可能であった。また、処理液の金属イオンと該金属イオンに対するフッ素イオンのモル比が4倍未満では、析出は見られなかった。塩濃度、温度や基材表面上での水素発生反応抑制・促進を目的とした有機物添加により析出速度制御可能であることも見出した。

本発明の第1の側面において用いられる金属イオンとしては、Ti, Si, Zr, Fe, Sn, Ndなどが挙げられるが、特に限定されない。

処理液中の金属イオンの濃度は、金属イオンの種類によって異なるが、その理由は定かではない。

本発明の第1の側面において用いられるフッ素イオンは、フッ化水素酸あるいはその塩、例えば、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが挙げられ、これらに関しては特に制約はないが、塩を用いる場合はそのカチオン種によって飽和溶解度が異なるため、成膜濃度範囲を考慮して選定しなければならない場合がある。

本発明の第1の側面において用いられる、金属とそれに対して4倍以上のモル比のフッ素を含んでなる錯イオンとしては、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸など、あるいはこれらの塩、例えば、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを用いることができ、これらに関しては特に制約はない。この錯イオンは「金属イオンと該金属イオンに対してモル比4倍以上のフッ素を含有する化合物が少なくとも結合した錯イオン」でもよい。即ち、金属とフッ素以外の元素が錯イオン中に含まれていてもよい。塩を用いる場合はそのカチオン種によって飽和溶解度が異なるため、成膜濃度範囲を考慮して選定しなければならない場合がある。

処理液の金属イオンと該金属イオンに対するフッ素イオンのモル比が4倍未満では析出が見られなかった。

浴pHの調整は周知の方法でよいが、フッ酸も用いる場合には金属イオンとフッ素イオンの比も変化するので、処理水溶液中の最終的なフッ素イオンの濃度を制御する必要がある。

本発明の析出反応のその他の条件は、特に限定されない。反応温度や反応時間は適宜設定すればよい。反応温度を上げれば成膜速度は大きくなる。すなわち、成膜速度を制御することができる。また反応時間により膜厚（成膜量）を制御することができる。

本発明の第1の側面で金属材料の表面に形成される金属酸化物及び／又は水酸化物被覆膜の膜厚は、用途により任意に決定される。その範囲は特性発現と経済性により決められる。

本発明によれば、従来の酸化物被膜を形成する各種の製法（液相法、気相法）で形成可能な全ての形態の酸化物被膜を形成することができる。例えば、(2)複数の異種の金属酸化物及び／又は金属水酸化物被膜の被膜を形成すること、(3)処理水溶液が金属イオンを複数含有することにより、複合酸化被膜及び／又は異種酸化物が2次元に分布している被膜を形成すること、(4)複数金属イオンの濃度が異なる処理水溶液を複数用いて濃度傾斜型被膜を形成すること、例えば、2種類の酸化物被膜で、基材との界面側および被膜表面側でそれぞれ主となる酸化物が異なり、その構成比が段階的に変化している被膜を形成すること、(5)処理水溶液がさらにフッ素とは錯体を形成しない及び／又は形成しないように修飾した金属イオンを含有することで、酸化物被膜中に金属や酸化物が微分散している被膜を形成すること、などができる。

この発明の第1の側面の対象となる金属材料は、特に限定されないが、例えば、各種金属・合金、各種金属表面処理材等に適用でき

る。形態も板、箔、線、棒、等をはじめとし、さらにメッシュやエッチングされた表面などの複雑な形状に加工したものも適用できる。

この金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の用途としては、ステンレス箔表面に形成したキャパシタ用酸化物触媒電極、種々鋼板の耐食性向上や樹脂/金属間の密着性向上、種々基材上への光触媒能付与、太陽電池、ELディスプレイ、電子ペーパー用基板、等のステンレス箔上に形成させた絶縁性膜、意匠性被膜、金属材料への摺動付与による加工性向上等、数多く挙げられる。

次に本発明の第2の側面について説明する。

金属イオンとそれに対して4倍以上のモル比のフッ素イオンが共存する水溶液、及び/又は、金属とそれに対して4倍以上のモル比のフッ素でなる錯イオンを含む水溶液中では、フッ素イオンが関与した金属イオンと酸化物及び/又は水酸化物との平衡反応がある。フッ素イオン、水素イオンの消費、還元により、金属イオンが酸化物及び/又は水酸化物になる反応が進むと考えている。析出させたい基材を処理液に浸漬させることだけでは、極めてゆっくりとした析出ししか起こらないのに対し、不溶性電極を浸漬して、析出させたい基材に数mV～数百mVのカソード過電圧を印加すると、析出速度が飛躍的に増大した。この際、基材表面を観察すると、水素ガス発生が見られるものの、極めて均質な被膜形成が起こった。しかしながら、このガス発生を促進すべく、処理液pHをより低くすると、被膜が形成されなかったり、不均一な、あるいは密着力の乏しい被膜しか得られなかった。このことから、処理液pHに着目して検討した結果、処理液pHは2～7が好ましいことを見出した。より好ましくは3～4であった。処理液pHが2未満では水素発生による成膜の阻害が起こりやすく、健全な成膜のための電位制御が難しい。一方、7より大

さい場合は液が不安定であるし、また凝集したものが析出する場合があり、密着力が不十分であった。また、処理液の金属イオンと該金属イオンに対するフッ素イオンのモル比が4倍未満では、析出が見られなかった。さらに、塩濃度、温度、基材表面上での水素発生反応抑制・促進を目的とした有機物添加により、析出速度制御可能であることも見出した。

本発明の第2の側面において用いる金属イオン、フッ素イオン、フッ素を含む錯イオン、pH調整、析出条件、被膜の膜厚などは、第1の側面と同様であることができる。

本発明における電解条件は、基材をカソード電解できればよい。詳細は実施例など他に記載した。電流により成膜速度を制御できる。また、電流と時間の積、すなわち電気量で成膜量を制御することができる。電流、電圧の最適値や上限値は酸化物の種類により、濃度により異なる。

この発明の第2の側面の対象となる導電性材料は、特に限定されないが、例えば、導電性高分子、導電性セラミックス、各種金属・合金、各種金属表面処理材、等に適用できる。形態も、板、箔、線、棒等を始めとし、さらにメッシュやエッチングされた表面などの複雑な形状に加工されたものにも適用できる。また、基材に導電性があれば成膜可能であるが、導電率が0.1S/cm以上が好ましい。これ未満の導電率では抵抗が大きいため、析出効率が低い。

図1に片側の表面に電解マスク（図示せず）が形成され、残る片側の表面が導電性である材料に連続して金属酸化物及び／または金属水酸化物を成膜する設備の構成図を示す。そのような設備は図示したものよりももっと複雑であることは理解できるはずである。

主たる構成は、連続して搬送される片側の表面に電解マスクが選択的に形成された導電性材料1の残る片側の導電性材料である表面

に接触したコンダクターロール11、12と導電性材料1の導電面と相対向して配設された電極6の間に、電解液3を充填し、コンダクターロール11、12と電極6の間に、コンダクターロール側を（－）極、電極側を（＋）極として、直流電源装置7を配置している。直流電源装置7とコンダクターロール11、12の間には、開閉器9が設置されており、この開閉器9を閉にすることにより、コンダクターロール11、12と電極6の間に、電圧を印加する。また、開閉器9を開にすることにより、電圧印加を中断する。

また、導電性材料1の搬送ロールとして、電解槽2の入出側には、リンガーロール（図示省略）が設置され、電解液3の槽外への流出を抑制しており、槽内には、シンクロール15、16が設置され、電極6と導電性材料1の距離を一定に保持している。

図2に両側の表面が導電性である材料に金属酸化物及び／または金属水酸化物を成膜する設備の構成図を示す。電極が導電性材料1の表裏に相対向して設置されている点を除き、前記図1の説明と同じである。

図3に片側の表面に電解マスク（図示せず）が形成され、残る片側の表面が導電体である導電性材料に連続して金属酸化物及び／または金属水酸化物を成膜する設備の構成図を示す。そのような設備は図示したものよりもっと複雑であることは理解できるはずである。

主たる構成は連続して搬送される片側の表面に電解マスクが選択的に形成された導電性材料1の導電面と相対向して導電性材料1の進行方向に、電極5、電極6を順次設置し、導電性材料1と電極5、電極6の間に電解液3を充填し、電極5、電極6の間に、電極5側を（－）極、電極6側を（＋）極として、直流電源装置7を配置している。直流電源装置7と電極6の間には、開閉器9が配置され

ており、この開閉器 9 を閉にすることにより、電極 5、電極 6 の間に電圧を印加している。また、開閉器 9 を開とすることにより、電圧印加を中断する。また、導電性材料 1 の搬送ロールとして、電解槽 2 の入出側には、リンガーロール 13、14 が設置され、電解液 3 の槽外への流出を抑制しており、槽内には、シンクロール 15、16 が設置され、電極 5、電極 6 と導電性材料 1 の距離を一定に保持している。

図 4 に両側の表面が導電性である材料に金属酸化物及び／または金属水酸化物を成膜する設備の構成図を示す。電極が導電性材料 1 の表裏に相対向して設置されている点を除き、前記図 3 の説明と同じである。

この金属酸化物及び／又は金属水酸化物被覆導電性材料の用途としては、導電性ゴムやステンレス箔表面に形成したキャパシタ用酸化触媒電極、種々鋼板の耐食性向上や樹脂/金属間の密着性向上、種々基材上への光触媒能付与、太陽電池、ELディスプレイ、電子ペーパー用基板等のステンレス箔上に形成させた絶縁性膜、意匠性被膜、金属材料への摺動付与による加工性向上、等数多く挙げられる。

実施例

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

この実施例は本発明の第 1 の側面を説明するものである。

以下の如く、各種処理液を用いて成膜後、析出状態を評価した。基材、処理液、処理条件及び結果などを表 1、2 に示す。

なお、析出状態評価は、成膜したまま及び 90° 折り曲げ後の状態を目視により観察し、剥離がなければ○、剥離していれば×とした

。さらに、走査型電子顕微鏡による表面状態評価を5000倍で観察し、任意に選択した4箇所のうち、2箇所以上でクラックがあれば×、1箇所あれば○、なければ◎とした。必要に応じて、断面観察を行い、被膜構造を観察した。

以下において、成膜させたい基材を金属材料Aとし、金属材料Aより標準電極電位が低い金属を金属材料Bと称する。

[実験No. 1～6]

処理液は、チタンイオンとフッ素イオンのモル比が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5及び1:6の0.1Mの塩化チタンとフッ化水素アンモニウムの混合水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを3に調整した。基材の金属材料Aにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 7～13]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材の金属材料Aにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。また、pH3に調整したものについては、50℃、80℃の浴温でも行った。

[実験No. 14～18]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材の金属材料Aにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 19～24]

処理液は、チタンイオンとフッ素イオンのモル比が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5及び1:6の0.1Mの塩化チタンとフッ化水素アンモニウムの混合水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを3に調整した。

基材の金属材料Aにはステンレス鋼(SUS304)を、金属材料Bにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 25～29]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材の金属材料Aにはステンレス鋼(SUS304)を、金属材料Bにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 30～34]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材の金属材料Aにはステンレス鋼(SUS304)を、金属材料Bにはアルミニウムを用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 35]

1層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で2.5分間行い、水洗し、風乾した。2層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用いた。上記同様、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で2.5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 36]

1層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で1分間行い、水洗し、風乾した。2、3、4、5層目の処理液は、それぞれpHを3に調整した、0.08M

ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.02Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.06Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.04Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.04Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.06Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、及び、0.02Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.08Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用いた。上記同様、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で1分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 37]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化亜鉛を添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 38]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化金を添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 39]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化パラジウムを添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、金属材料Bには亜鉛を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 40]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) によりフッ素イオンとの反応に対してマスクングしたEDTA-セリウム錯体水溶液を添加したものを処理液と

して用いた。基材の金属材料 A には純鉄を、金属材料 B には亜鉛を用いた。成膜は室温で 5 分間行い、成膜後、水洗し風乾した。

表 1

実験 No.	金属材料		処理液		時間	結果		備考
	A (基材)	B	処理液種	液温		析出 状態	表面 状態	
1	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.05Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:1)	室温	5分間	×	×	比較例
2	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.1Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:2)	室温	5分間	×	×	比較例
3	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.15Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:3)	室温	5分間	×	×	比較例
4	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.2Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:4)	室温	5分間	○	○	実施例
5	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.25Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:5)	室温	5分間	○	○	実施例
6	アルミニウム	—	0.1M塩化チタン+0.3Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:6)	室温	5分間	○	○	実施例
7	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	5分間	×	×	比較例
8	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3分間	○	○	実施例
9	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	50℃	3分間	○	○	実施例
10	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	80℃	3分間	○	○	実施例
11	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	5分間	○	○	実施例
12	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	7分間	○	○	実施例
13	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	9分間	×	×	比較例
14	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロジルコン酸カリウム	室温	1分間	×	×	比較例
15	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロジルコン酸カリウム	室温	3分間	○	○	実施例
16	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロジルコン酸カリウム	室温	5分間	○	○	実施例
17	アルミニウム	—	0.1Mヘキサフルオロジルコン酸カリウム	室温	7分間	○	○	実施例

表 1 の 続 き

実験 No.	金属材料		処理液種	処理液		時間	結果		備考
	A (基材)	B		液温	pH		析出 状態	表面 状態	
18	アルミニウム	—	—	室温	9	5分間	×	×	比較例
19	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロジコロン酸カリウム (Ti:F(モル比)=1:1)	室温	3	5分間	×	×	比較例
20	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1M塩化チタン+0.1Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:2)	室温	3	5分間	×	×	比較例
21	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1M塩化チタン+0.15Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:3)	室温	3	5分間	×	×	比較例
22	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1M塩化チタン+0.2Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:4)	室温	3	5分間	○	○	実施例
23	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1M塩化チタン+0.25Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:5)	室温	3	5分間	○	○	実施例
24	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1M塩化チタン+0.3Mフッ化水素アンモニウム (Ti:F(モル比)=1:6)	室温	3	5分間	○	○	実施例
25	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	1	5分間	×	×	比較例
26	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	5分間	○	◎	実施例
27	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	5	5分間	○	○	実施例
28	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	7	5分間	○	○	実施例
29	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	9	5分間	×	×	比較例
30	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロクロイ酸アンモニウム	室温	1	5分間	×	×	比較例
31	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロクロイ酸アンモニウム	室温	3	5分間	○	◎	実施例
32	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロクロイ酸アンモニウム	室温	5	5分間	○	○	実施例
33	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロクロイ酸アンモニウム	室温	7	5分間	○	○	実施例
34	ステンレス鋼 (SUS304)	アルミニウム	0.1Mヘキサフルオロクロイ酸アンモニウム	室温	9	5分間	×	×	比較例

表 2

実験 No.	金属材料 A (基材)	B	処理液種	処理液			時間	結果		備考
				液温	pH	添加剤		析出 状態	表面 状態	
35	鉄	亜鉛	1層: 0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	なし	2.5分間	○	○	二層構造 実施例
			2層: 0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	なし	2.5分間			
			1層: 0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	なし	1分間			
			2層: 0.08Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム +0.02Mへキサフルオロケイ酸アンモニウム	室温	3	なし	1分間			
36	鉄	亜鉛	3層: 0.06Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム +0.04Mへキサフルオロケイ酸アンモニウム	室温	3	なし	1分間	○	○	積層構造 実施例
			4層: 0.04Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム +0.06Mへキサフルオロケイ酸アンモニウム	室温	3	なし	1分間			
			5層: 0.02Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム +0.08Mへキサフルオロケイ酸アンモニウム	室温	3	なし	1分間			
			0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	1%塩化亜鉛	5分間	○	○	
37	鉄	亜鉛	0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	1%塩化亜鉛	5分間	○	○	微分散構造 実施例
38	鉄	亜鉛	0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	1%塩化金	5分間	○	○	微分散構造 実施例
39	鉄	亜鉛	0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	1%塩化 パラジウム	5分間	○	○	微分散構造 実施例
40	鉄	亜鉛	0.1Mへキサフルオロチタン酸アンモニウム	室温	3	EDTA- セリウム	5分間	○	○	微分散構造 実施例

実施例 2

この実施例は本発明の第2の側面を説明するものである。

以下の如く、各種処理液を用いて成膜後、析出状態を評価した。基材、処理液、処理条件及び結果などを表3、4に示す。

なお、析出状態評価は、成膜まま及び90°折り曲げ後の状態を目視により観察し、剥離がなければ○、剥離していれば×とした。さらに、走査型電子顕微鏡による表面状態評価を5000倍で観察し、任意に選択した4箇所のうち、2箇所以上でクラックがあれば×、1箇所あれば○、なければ◎とした。析出前後の質量測定を行い、その差を析出面積で除して、単位面積当りの析出量を算出した。必要に応じて、断面観察を行い、被膜構造を観察した。

[実験No.101~106]

処理液は、チタンイオンとフッ素イオンのモル比が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5及び1:6の0.1Mの塩化チタンとフッ化水素アンモニウムの混合水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを3に調整した。基材には導電性ゴムを、電極材料には白金を用いた。電解による成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した（なお、表3参照）。

[実験No.107~113]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材には導電性ゴムを、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。また、pH3に調整したものについては、50℃、80℃の浴温でも行った。

[実験No.114~118]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。

基材には導電性ゴムを、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No.119～124]

処理液は、チタンイオンとフッ素イオンのモル比が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5及び1:6の0.1Mの塩化チタンとフッ化水素アンモニウムの混合水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを3に調整した。基材にはステンレス鋼(SUS304)を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No.125～129]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材にはステンレス鋼(SUS304)を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No.130～134]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用い、フッ酸やアンモニア水でpHを1、3、5、7及び9に調整した。基材にはステンレス鋼(SUS304)を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No.135]

1層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用いた。基材には純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で2.5分間行い、水洗し、風乾した。2層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用いた。成膜は、それぞれ室温で2.5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No.136]

1層目の処理液は、pHを3に調整した0.1Mヘキサフルオロチタン酸

アンモニウム水溶液を用いた。基材には純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で1分間行い、水洗し、風乾した。2、3、4及び5層目の処理液は、それぞれpHを3に調整した、0.08Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.02Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.06Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.04Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.04Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.06Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、及び、0.02Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウムと0.08Mヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液を用いた。成膜は、それぞれ室温で1分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 137]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化亜鉛を添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材には純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 138]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化金を添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材には純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 139]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に1wt%の塩化パラジウムを添加、溶解させた後、pHを3に調整した処理液を用いた。基材には純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 140]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液のpHを3に調整

した処理液を用いた。基材には並質ガラスを用いた。成膜は室温で5時間行い、成膜後、水洗し、風乾した。

[実験No. 141]

0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液に、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)によりフッ素イオンとの反応に対してマスキングしたEDTA-セリウム錯体水溶液を添加したものを処理液として用いた。基材の金属材料Aには純鉄を、電極材料には白金を用いた。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し風乾した。

表 3 の つづ き

実験 No.	導電性材料 基材	電極 材料	処理液		処理条件			結 果		備 考
			処理液種	液温	pH	電位 制御	時間	析出 状態	表面 析出量 状態	
119	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.05M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:1)	室温	3	50mV	5分間	×	×	比較例
120	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.1M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:2)	室温	3	50mV	5分間	×	×	比較例
121	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.15M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:3)	室温	3	50mV	5分間	×	×	比較例
122	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.2M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:4)	室温	3	50mV	5分間	○	○	実施例
123	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.25M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:5)	室温	3	50mV	5分間	○	○	実施例
124	SUS304	白金	0.1M塩化チタ+0.3M7%化水素7%ニニ (Ti:F(モル比)=1:6)	室温	3	50mV	5分間	○	○	実施例
125	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	1	50mV	5分間	×	×	比較例
126	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	3	50mV	5分間	○	◎	実施例
127	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	5	50mV	5分間	○	○	実施例
128	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	7	50mV	5分間	○	○	実施例
129	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	9	50mV	5分間	×	×	比較例
130	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	1	50mV	5分間	×	×	比較例
131	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	3	50mV	5分間	○	◎	実施例
132	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	5	50mV	5分間	○	○	実施例
133	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	7	50mV	5分間	○	○	実施例
134	SUS304	白金	0.1Mキチン酸7%ニニ	室温	9	50mV	5分間	×	×	比較例

表 4

実験 No.	導電性材料 基材	電極 材料	処理液		処理条件		結 果		備 考						
			処理液種	液温	pH	添加物	電位 制御	時間		析出 状態	表面 状態	析出量	析出 構造		
135	鉄	白金	1層：0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム 2層：0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温 室温	3 3	なし なし	50mV 50mV	2.5分間 2.5分間	○ ○	○	約1μg/cm ²	2層 構造	実施例		
			1層：0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム 2層：0.08Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温 室温	3 3	なし なし	50mV 50mV	1分間 1分間							
			0.02Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3	なし	50mV	1分間							
			3層：0.06Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム 0.04Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3	なし	50mV	1分間							
			4層：0.04Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム 0.06Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3	なし	50mV	1分間							
136	鉄	白金	5層：0.02Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム 0.08Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム		3	なし	50mV	1分間					実施例		
			0.08Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム												
			1%塩化 亜鉛	室温	3		50mV	5分間	○	○	約1μg/cm ²	微分散 構造		実施例	
			1%塩化金	室温	3		50mV	5分間	○	○	約1μg/cm ²	微分散 構造			実施例
			1%塩化 アンモニウム	室温	3		50mV	5分間	○	○	約1μg/cm ²	微分散 構造			
137	鉄	白金	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3	なし	—	5時間	—	○	約1μg/cm ²	微分散 構造	比較例		
138	鉄	白金	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3	EDTA- セリウム	50mV	5分間	○	○	約1μg/cm ²	微分散 構造	実施例		
139	鉄	白金	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3								比較例		
140	ガラス	—	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3								比較例		
141	鉄	白金	0.1Mヘキサフルオロチタン酸アモニウム	室温	3								比較例		

実施例 3

[実験No. 201~228]

各種めっき鋼板を基材として、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液をそれぞれ用いて浸漬により成膜した。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し風乾した。（表5）

[実験No. 301~321]

各種めっき鋼板を基材として、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液をそれぞれ用いて白金を対極としたカソード電解により成膜した。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し風乾した。（表6）

[実験No. 401~421]

各種めっき鋼板を基材として、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液をそれぞれ用いてアルミニウムを対極としたカソード電解により成膜した。成膜は室温で5分間行い、成膜後、水洗し風乾した。（表7）

一次塗料密着性は、バーコーターを用いてメラミンアルキッド樹脂塗料（関西ペイント（株）製、アミラック #1000）を乾燥膜厚30 μm になるように塗布し、炉温130℃で20分間焼き付けた。次に、一晚放置した後、7mmのエリクセン加工を施した。その加工部に粘着テープ（ニチバン（株）：商品名セロテープ）を張り付け、速やかに斜め45°の方向に引っ張って剥離させて、剥離面積率により、以下の評価を行った。

○：剥離面積率 5%未満

△：剥離面積率 5%以上、50%未満

×：剥離面積率 50%以上

二次塗料密着性は一次塗料密着性と同様、メラミンアルキッド塗料を塗装し、一晚放置した後、沸騰水に30分浸漬した。その後、7mmのエリクセン加工を施し、その加工部に粘着テープ（ニチバン（株）：商品名セロテープ）を張り付け、速やかに斜め45°の方向に引っ張って剥離させて、剥離面積率により、以下の評価を行った。

○：剥離面積率 10%未満

△：剥離面積率 10%以上、60%未満

×：剥離面積率 60%以上

平板耐食性はJIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて、雰囲気温度35℃で、5%のNaCl水溶液を試験板に吹き付け、240時間後の白錆発生率により、以下の評価をした。

○：白錆発生率 10%未満

△：白錆発生率 10%以上、30%未満

×：白錆発生率 30%以上

加工部耐食性は7mmのエリクセン加工を施し、JIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて、雰囲気温度35℃で、5%のNaCl水溶液を試験板に吹き付け、72時間後の加工部に於ける白錆発生率により、以下の評価をした。

○：白錆発生率 10%未満

△：白錆発生率 10%以上、30%未満

×：白錆発生率 30%以上

表 5

実験 No.	電極材料 基材	処理液				耐食性		塗料密着性	
		処理液種	液温	pH	時間	平板	加工部	1 次	2 次
201	電気亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
202	電気亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
203	電気亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
204	電気亜鉛めっき鋼板	処理なし				×	×	×	×
205	溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
206	溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
207	溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
208	溶融亜鉛めっき鋼板	処理なし				×	×	×	×
209	溶融/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
210	溶融/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
211	溶融/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
212	溶融/VA/VAめっき鋼板	処理なし				×	×	×	×
213	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
214	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
215	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
216	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	処理なし				×	×	×	×
217	溶融亜鉛/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
218	溶融亜鉛/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
219	溶融亜鉛/VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
220	溶融亜鉛/VA/VAめっき鋼板	処理なし				×	×	×	×
221	銅めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
222	銅めっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
223	銅めっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
224	銅めっき鋼板	処理なし				△	△	△	△
225	VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
226	VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/酸フエニ/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
227	VA/VAめっき鋼板	0.1Mキチアル/VA/VA	室温	3	10分間	○	○	○	○
228	VA/VAめっき鋼板	処理なし				△	△	△	△

表 6

実験 No.	電極材料		処理液種	処理条件		耐食性		塗料密着性			
	基材	不溶性 材料		液温	pH	電流制御	時間	平板	加工部	1次	2次
301	電気亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
302	電気亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
303	電気亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
304	溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
305	溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
306	溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
307	溶融 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
308	溶融 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
309	溶融 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
310	合金化溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
311	合金化溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
312	合金化溶融亜鉛めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
313	溶融亜鉛 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
314	溶融亜鉛 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
315	溶融亜鉛 γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
316	銀めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
317	銀めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
318	銀めっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
319	γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
320	γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
321	γ -Niめっき銅板	白金	0.1M β 7 β 4 α 7 β 4 α 7 β 4 α	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○

表 7

実験 No.	電極材料		処理液		処理条件		耐食性		塗料密着性		
	基材	電極	処理液種	液温	pH	電流密度	時間	平板	加工部	1次	2次
401	電気亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
402	電気亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
403	電気亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
404	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
405	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
406	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
407	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
408	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
409	溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
410	合金化溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
411	合金化溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
412	合金化溶融亜鉛めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
413	溶融亜鉛/アミニウムめっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
414	溶融亜鉛/アミニウムめっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
415	溶融亜鉛/アミニウムめっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
416	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
417	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
418	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
419	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
420	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○
421	銅めっき銅板	アミニウム	0.1Mキチアルデヒド/酸/アセトン	室温	3	100mA/cm ²	5分間	○	○	○	○

実施例 4

[実験No. 501～520]

ステンレス鋼板、純鉄を基材として、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液、ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液をそれぞれ用いて図 1～4 に示す電解設備で成膜した。（表 8）

なお、析出状態評価は実施例 1、2 と同様の方法で行った。

表 8

実験 No.	基材		対極 種類	処理面	電解液			電流	電流 速度	結果		備考
	種類	板厚			種類	pH	温度 有無			析出 状態	表面 状態	
501	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
502	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
503	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
504	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
505	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
506	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
507	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
508	スズ/銅板	10 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
509	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
510	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
511	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
512	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
513	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
514	スズ/銅板	100 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
515	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
516	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
517	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
518	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
519	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例
520	鉄	200 μm	7x3mm	片面	0.1Mキチアノキイ酸/モル水溶液	3	50℃	有	10A/dm ²	10μm	○	実施例

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明の水溶液からの金属材料上への酸化物被膜及び/又は水酸化物被膜の製造方法は、耐食性や絶縁性を始めとする種々機能、様々な構造の種々(水)酸化物被膜を、簡便な設備で、迅速に作製でき、また、この(水)酸化物被膜を有する金属材料は、各種用途に適用することができるため、その工業的意義は大なるものである。

請 求 の 範 囲

1. 金属イオンと該金属イオンに対してモル比で4倍以上のフッ素イオンを含む及び/又は金属と該金属に対してモル比で4倍以上のフッ素を含有する錯イオンを含むpH2～7の処理水溶液中に、金属材料を浸漬することで、該金属材料表面に前記金属イオンを含む金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

2. 含有する金属イオンが異なる処理水溶液を複数用いて、複数層の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被膜の被膜を形成する請求項1記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

3. 前記処理水溶液が金属イオンを複数含有する請求項1又は2記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

4. 前記複数金属イオンの濃度が異なる処理水溶液を複数用いて濃度傾斜型被膜を形成する請求項1～3のいずれか1項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

5. 前記処理水溶液が、さらにフッ素とは錯体を形成しない及び/又は形成しないように修飾した金属イオンを含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

6. 前記処理水溶液が、フルオロ金属錯化合物を含む水溶液である請求項1～5のいずれか1項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

7. 前記処理水溶液のpHが3～4である請求項1～6のいずれか1項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

8. 前記金属材料を、該金属材料より標準電極電位が低い金属材料と短絡して、前記処理水溶液に浸漬する請求項1〜7のいずれか1項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料の製造方法。

9. 金属材料表面に、請求項1〜8のいずれか1項に記載の方法で得られる金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を有することを特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆金属材料。

10. 前記金属材料が板厚10 μ m以上のステンレス鋼板である請求項9に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料。

11. 前記金属材料が鋼板またはめっき鋼板である請求項9に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料。

12. 前記めっき鋼板が亜鉛及び/またはアルミニウムを主とするめっき層を有するめっき鋼板である請求項11に記載の金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆金属材料。

13. 金属イオンと該金属イオンに対してモル比で4倍以上のフッ素イオンを含む及び/又は金属と該金属に対してモル比で4倍以上のフッ素を含有する鉛イオンを含むpH2〜7の処理水溶液中で、導電性材料を電解することで、該導電性材料表面に前記金属イオンを含む金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成することの特徴とする金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

14. 含有する金属イオンが異なる処理水溶液を複数用いて、複数層の金属酸化物及び/又は金属水酸化物の被膜を形成する請求項13に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

15. 前記処理水溶液が金属イオンを複数含有する請求項13又

は 14 記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

16. 前記複数金属イオンの濃度が異なる処理水溶液を複数用いて、濃度傾斜型被膜を形成する請求項 13～15 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

17. 前記処理水溶液が、さらにフッ素とは錯体を形成しない及び/又は形成しないように修飾した金属イオンを含有する請求項 13～16 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

18. 前記処理水溶液が、フルオロ金属錯化合物を含む水溶液である請求項 13～17 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

19. 前記処理水溶液の pH が 3～4 である請求項 13～18 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物及び/又は金属水酸化物被覆導電性材料の製造方法。

20. 前記導電性材料を電解する方法が、前記導電性材料の導電面と相対向して配設された電極の間に、電解液を充填し、コンダクターロールを導電性材料の導電面に接触させ、前記コンダクターロール側を（－）極、前記電極側を（＋）極として電圧印加する請求項 13～19 のいずれか 1 項に記載の導電性材料に連続して金属酸化物及び/または金属水酸化物被覆導電性材料を製造する方法。

21. 前記導電性材料を電解する方法が、前記導電性材料の導電面と相対向して前記導電性材料の進行方向に、電極を二系統配設し、前記導電性材料と前記電極群の間に電解液を充填し、前記一方の系統の電極側を（－）極、他方の系統の電極側を（＋）極として電圧印加する請求項 13～19 のいずれか 1 項に記載の導電性材料に連続

して金属酸化物及び／または金属水酸化物被覆導電性材料を製造する方法。

22. 導電性材料表面に、請求項13～21のいずれか1項に記載の方法で作製された金属酸化物及び／又は金属水酸化物の被膜を有することを特徴とする金属酸化物及び／又は金属水酸化物被覆導電性材料。

23. 前記導電性材料の電気伝導度が0.1S/cm以上である請求項22記載の金属酸化物及び／又は金属水酸化物被覆導電性材料。

24. 前記金属材料が板厚10 μ m以上のステンレス鋼板である請求項22に記載の金属酸化物及び／または金属水酸化物被覆導電性材料。

25. 前記金属材料が銅板またはめっき銅板である請求項22に記載の金属酸化物及び／または金属水酸化物被覆導電性材料。

26. 前記金属材料が亜鉛及び／またはアルミニウムを主とするめっき層を有するめっき銅板である請求項25に記載の金属酸化物及び／または金属水酸化物被覆導電性材料。

Fig.1

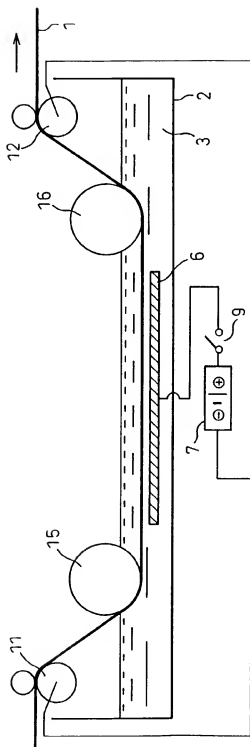


Fig.2

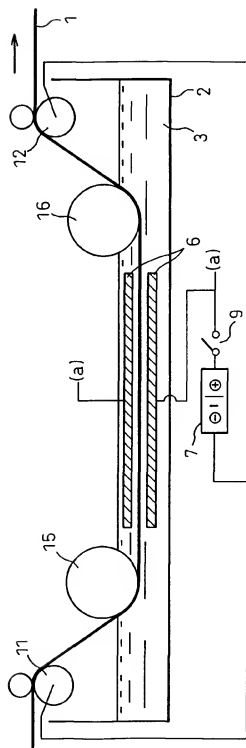


Fig.3

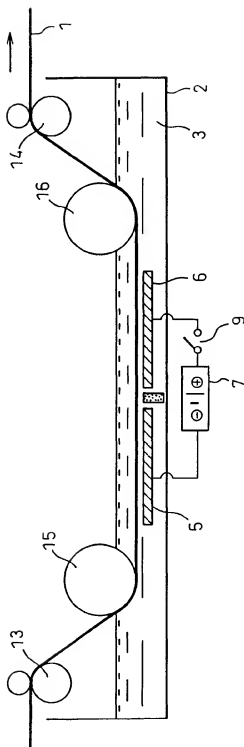
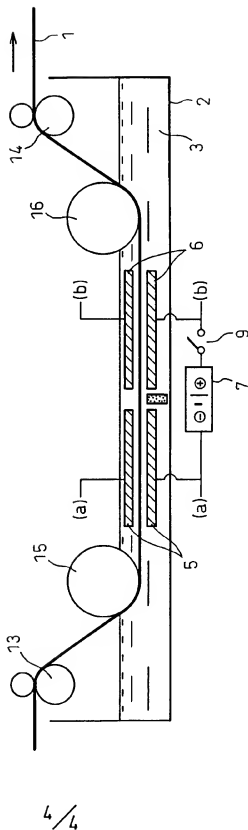


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C22/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C22/00-22/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-83775 A (Nippon Paint Co., Ltd.),	1, 3, 6-7, 9, 11
A	15 May, 1984 (15.05.84),	2, 4-5, 8, 10
A	Description, page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 16; description, page 2, upper right column, line 2 to page 3, upper right column, line 13 (Family: none)	12-26
X	WO 91/13186 A1 (HENKEL CORP.),	1, 3, 6-7, 9
X	05 September, 1991 (05.09.91),	11-12
A	Claims; full description	2, 4-5, 8, 10
A	& JP 03-243782 A	13-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2003 (24.02.03)Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12682

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19754108 A1 (HENKEL KGAA),	1, 3, 6-7, 9
X	10 June, 1999 (10.06.99),	11-12
A	Claims; full description	2, 4-5, 8, 10
A	& JP 2001-526324 A	13-26
X	US 5143562 A (HENKEL CORP.),	1, 3, 6-7, 9
X	01 September, 1992 (01.09.92),	11-12
A	Claims; full description	2, 4-5, 8, 10
A	& JP 05-195246 A	13-26
X	WO 85/05131 A1 (AMCHEM PROD INC.),	1, 3, 6-7, 9
X	21 November, 1985 (21.11.85),	11-12
A	Claims; full description	2, 4-5, 8, 10
A	& JP 61-502063 A	13-26
A	JP 07-216556 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C22/00-22/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2002

日本国登録実用新案公報 1994-2002

日本国実用新案登録公報 1996-2002

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A A	JP 59-83775 A (日本ペイント株式会社) 1984.05.15 明細書第1頁左下欄第5行~同頁右下欄第16行、明細書第2頁右上欄第2行~第3頁右上欄第13行 (ファミリーなし)	1, 3, 6-7, 9, 11 2, 4-5, 8, 10, 12-26
X X A A	WO 91/13186 A1 (HENKEL COPR) 1991.09.05 請求の範囲、明細書全文 & JP03-243782 A	1, 3, 6-7, 9, 11-12 2, 4-5, 8, 10, 13-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子



4E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	DE 19754108 A1 (HENKEL KGAA)	1,3,6-7,9
X	1999. 06. 10 請求の範囲、明細書全文	11-12
A	& JP2001-526324 A	2,4-5,8,10,
A		13-26
X	US 5143562 A (HENKEL CORP)	1,3,6-7,9
X	1992. 09. 01 請求の範囲、明細書全文	11-12
A	& JP 05-195246 A	2,4-5,8,10
A		13-26
X	WO 85/05131 A1 (AMCHEM PROD INC)	1,3,6-7,9
X	1985. 11. 21 請求の範囲、明細書全文	11-12
A	& JP 61-502063 A	2,4-5,8,10,
A		13-26
A	JP 07-216556 A (日本パーカライジング株式会 社) 1995. 08. 15 (ファミリーなし)	1-26